



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 101 33 641 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/02
C 09 D 11/02
C 09 D 129/02
C 09 B 67/38

⑯ Aktenzeichen: 101 33 641.1
⑯ Anmeldetag: 11. 7. 2001
⑯ Offenlegungstag: 30. 1. 2003

⑯ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:
Harz, Andreas, 65824 Schwalbach, DE; Wihan,
Lothar, 79618 Rheinfelden, DE; Winter, Martin
Alexander, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Pfrengle,
Andreas, 55411 Bingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Wasserbasierende Pigmentdispersionen, ihre Herstellung und Verwendung
⑯ Die Erfindung betrifft eine Pigmentdispersion, bestehend im Wesentlichen aus
a) mindestens einem organischen oder anorganischen Pigment oder einer Kombination davon,
b) einem alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol,
c) zur Herstellung wässriger Pigmentdispersionen üblichen Dispergatoren,
d) Wasser und
e) gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserbasierende Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Färben vornehmlich von Dispersionsanstrichfarben, und Lackfarben.

[0002] Es ist eine Vielzahl von Pigmentdispersionen für die verschiedensten Einsatzgebiete bekannt, welche als Dispergiermittel anionische und/oder nichtionogene Hilfsmittel enthalten. In der Regel handelt es sich bei diesen Hilfsmitteln um Alkylaryl-Verbindungen, deren Oxalkylierungs- und Sulfonierungsprodukte. Diese Dispergiermittel, die sich zum Dispergieren von Feststoffen in wässrigen Systemen eignen, sind jedoch nicht in der Lage, bei Anwesenheit von Wasser als alleinigem flüssigem Medium, ein Pigment so zu präparieren, dass die erhaltene Präparation alle gewünschten Eigenschaften erfüllt. So können während des Dispergierungsvorgangs und auch danach Flockungerscheinungen und Sedimentbildung auftreten, die zu Viskositätsänderungen des Anwendungsmediums, zu Farbtonänderungen und Verlusten an Farbstärke, Deckvermögen, Glanz, Homogenität, Brillanz sowie schlecht reproduzierbaren Farbtönen und zu Ablaufneigung im Falle von Lacken bei den gefärbten Materialien führen. Des weiteren leidet die An- und Eintrockenbeständigkeit erheblich. Herkömmliche Pigmentpräparationen enthalten daher neben Dispergiermittel, Netzmittel, Verdicker, Konservierungsmittel, Viskositätsstabilisatoren und Füllstoffen auch ein Retentionsmittel, welches dafür sorgt, dass das Produkt nicht eintrocknet oder noch vor der Verwendung antrocknet. In der Regel wurde für diesen Zweck Ethylenglykol oder Propylenglykol eingesetzt. Aus Umweltschutzgründen verbietet sich jedoch die Verwendung flüchtiger Glykole wie Propandiol, 1,2-Monoethylenglykol oder Diethylenglykol.

[0003] In der EP 0 735 109 werden als Alternative für Ethylenglykol bzw. Propylenglykol, Polyetherpolyole eingesetzt, die zwar bezüglich der An- und Eintrockenbeständigkeit recht gute Ergebnisse zeigen, deren Scheuer- und Abriebbeständigkeit im Anwendungsmedium jedoch signifikante Defizite aufweisen. 35 40

[0004] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wässrige Pigmentpräparationen bereitzustellen, die eine gute An- und Eintrocknungsbeständigkeit aufweisen, ökotoxikologisch einwandfrei sind und im Anwendungsmittel eine hohe Scheuer- und Abriebbeständigkeit besitzen.

[0005] Es zeigte sich, dass alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether als Retentionsmittel die vorstehend genannte Aufgabe löst.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine 50 Pigmentdispersion, bestehend im wesentlichen aus

- a) mindestens einem organischen oder anorganischen Pigment oder einer Kombination davon,
- b) einem alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylen-glykolether mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol,
- c) zur Herstellung wässriger Pigmentdispersionen üblichen Dispergatoren,
- d) Wasser und
- e) gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen.

[0007] Bevorzugte Pigmentdispersionen sind solche, bestehend im wesentlichen aus

a) 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-%, mindestens eines organischen oder anorganischen Pigments:

- b) 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, eines alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether mit einer mittleren Molmasse zwischen 250 und 1000 g/mol, besonders bevorzugt 400 und 600 g/mol, insbesondere 470 und 530 g/mol;
- c) 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, eines üblichen Dispergators,
- d) 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, Wasser;
- e) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe.

15 wobei die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht
der Pigmentdispersion bezogen sind.

[0008] Beispiele für organische Pigmente im Sinne der Erfindung sind Monoazopigmente, Disazopigmente, verlackte Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthanthronpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Isoindolinonpigmente, Isoindolinpigmente, Benzimidazolonpigmente, Naphtholpigmente und Chinophthalonpigmente, sowie saure bis alkalische Rüße aus der Gruppe Furnacerüße oder Giersrüße.

[0009] Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Titanoxide, Zinksulfide, Eisenoxide, Chromoxide, Ultramarin, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Cobaltoxide sowie Bismutyanate.

[0010] Zu erwähnen sind außerdem Dispersionen, die als Feststoffe beispielsweise feinteilige Erze, Mineralien, schwer- oder unlösliche Salze, Wachs- oder Kunststoffteilchen, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, optische Aufheller und Farbstoffe enthalten.

[0011] Der erfundungsgemäß eingesetzte alpha-Methyl-omega-a-hydroxy-polyethylenglycolether ist bevorzugt eine Verbindung der Formel (I)



mit $m = 9$ bis 35 (im Durchschnitt).

[0012] Bevorzugte alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether im Sinne der vorliegenden Erfindung können noch Anteile von nichtmethyliertem Polyglykolether enthalten. Derartige Produkte sind kommerziell erhältlich und haben eine Hydroxylzahl von 50 bis 200 mg/g, insbesondere 106 bis 119 mg/g, KOH (ASTM D4272-94).

[0013] Als Komponente c) eignen sich anionische, kationische und nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen. Besonders bewährt haben sich Dispersiermittel, die eine

Besonders bewährt haben sich Dispergiermittel, die eine oder mehrere mittel- oder langketige Kohlenwasserstoffketten besitzen. Von der Vielzahl der Verbindungen soll an dieser Stelle nur eine Auswahl aufgeführt werden, ohne jedoch die Anwendbarkeit der erfundungsgemäßen Verbindungen auf diese Beispiele einzuschränken. Beispiele sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylphosphate, Alkylbenzolsulfonate wie Laurylsulfat, Stearylsulfat, Dodecylsulfonate, Octadecylsulfate, Dodecylsulfonate, Kondensationspro-

produkte aus Fettsäure und Taurin oder Hydroxyethansulfosäure, Alkoxylierungsprodukte von Alkylphenolen, Ricinusölkolophoniumestern, Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, und Fettsäureamiden, Umsetzungsprodukte aus Nonylphenol und kürzerkettingen, substituierten Alkylphenolen sowie deren polymeren Derivaten, z. B. Formaldehyd-Kondensationsprodukten sowie polymere Verbindungen wie z. B. Polyacrylaten und deren Oxalklyate.

[0014] Als übliche Zusatzstoffe kommen Antiabsetzmittel, Netzmittel, Konservierungsmittel, Viskositätsstabilisatoren, Polymeren und deren Oxide an.

toren und Additive, welche die Rheologie beeinflussen, in Betracht.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Pigmentdispersionen, wobei die Komponente (a) in Form von Pulver, Granulat oder wässrigen Presskuchen in Gegenwart von Wasser sowie der Komponenten (b) und (c) in an sich üblicher Weise dispergiert wird, anschließend gegebenenfalls Wasser (d) und/oder (e) zugemischt und die erhaltene wässrige Pigmentdispersion mit Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellt wird. Vorzugsweise werden die Komponenten (b), (c), (d) und (e) zunächst vermischt, die Komponente (a) in die vorgelegte Mischung eingerührt und je nach Kornhärté der eingesetzten Pigmente mit Rührwerken, Dissolvern, Rotor-Stator-Mühlen, Kugelmühlen, Rührwerkskugelmühlen wie Sand- und Perlühlen, Schnellmischern, Knetapparaturen oder Hochleistungsperlühlen dispergiert.

[0016] Die auf diese Weise hergestellten flüssig bis pastösen Pigmentpräparationen sind zum Färben natürlicher sowie synthetischer Materialien geeignet. Sie zeichnen sich durch hohe Flockungs- und Lagerstabilität, Farbstärke, Glanz, Homogenität, Brillanz sowie hervorragende Scheuer- und Abriebbeständigkeit aus.

[0017] Besonders wertvoll sind sie für die Pigmentierung von Anstrich- und Dispersionsfarben, Dispersionslacken, für Druckfarben, beispielsweise Textildruck-, Flexodruck- oder Tiefdruckfarben, für Tapetenfarben, für wasserverdünnbare Lacke, für Holzschutzsysteme, für Viskose-Spinnfärbung, für Lacke, für Wurstdärme, für Saatgut, für Glasflaschen, für die Massefärbung von Dachziegeln, für Putze, für Holzbeizen, für Papiermassen, für Buntstiftminen, Faserschreiber, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel, Einfärbung von Latex-Produkten, Schleifmitteln sowie zum Einfärben von Kunststoffen und hochmolekularen Materialien.

[0018] Außerdem eignen sich die erfundungsgemäßen Pigmentdispersionen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z. B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern (L. B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992).

[0019] Des weiteren sind die erfundungsgemäßen Pigmentdispersionen geeignet, als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis, sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren.

[0020] Die erfundungsgemäßen Pigmentdispersionen sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Pigmentdispersionen durch eine hervorragende Flockungs- sowie Lagerstabilität in zahlreichen wässrigen Dispersionsfarben aus. Werden zur Herstellung der Pigmentdispersionen Additive verwendet, die mit hydrophoben Lackbindemittel-Systemen kompatibel sind, so lassen sich auch in hydrophoben Medien flockungsstabile Dispersionen herstellen. Hervorzuheben sind insbesondere die guten rheologischen Eigenschaften sowie die ausgezeichnete Verteilbarkeit in unterschiedlichen Anwendungsmethoden.

[0021] In den nachstehenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile.

[0022] Die Scheuer- und Abriebbeständigkeit wurde nach DIN 53778 bzw. DIN EN 13300 geprüft:

[0023] Die zu testende Dispersionsfarbe wird auf eine Leineta-Folie aufgetragen und getrocknet. Der getrocknete Probenanstrich wird in einer festgelegten Scheuereinrichtung

unter definierten Bedingungen mit einer hin- und hergehenden Scheuerbürste nass gescheuert. Sind zwei Spuren auf einer Länge von mindestens 10 cm zusammenhängend bis auf den Untergrund durchgescheuert, wird der Versuch beendet und die Scheuerzahl (Doppelbürstenstriche) notiert.

Beispiel 1

[0024] 48 Teile C. I. Pigment Gelb 74, 8 Teile eines Polyphenoloxalkylats, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykether (Mv 470-530 g/mol), 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 35,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

[0025] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

[0026] Man erzielt eine Abriebbeständigkeit von 900 Doppelbürstenstrichen nach 28 Tagen Trocknungszeit, wobei eine Präparation des gleichen Pigmentes unter Verwendung von Propylenglykol anstelle von alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykether eine Abriebbeständigkeit von nur 800 Doppelbürstenstrichen nach 28 Tagen Trockenzeit zeigt.

Beispiel 2

[0027] 47 Teile C. I. Pigment Rot 112, 10 Teile Styrylphenyloxyethylat, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykether (Mv 470-530 g/mol), 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 34,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

[0028] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

Beispiel 3

[0029] 50 Teile C. I. Pigment Gelb 1, 8 Teile Styrylphenylethoxylat, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykether (Mv 470-530 g/mol), 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 33,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

[0030] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

Beispiel 4

[0031] 40 Teile C. I. Pigment Schwarz 7, 8 Teile Styrylphenyloxyethylat, 3 Teile Polyphenoloxalkylat, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykether (Mv 470-530 g/mol), 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 40,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

[0032] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

5

Beispiel 5

[0033] 45 Teile C. I. Pigment Blau 15 : 3, 13 Teile Arylpolyglykolether, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether (Mv 470–530 g/mol), 5 Teile Glyzerin, 10 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 28,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlmühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

15

[0034] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

20

Beispiel 6

[0035] 40 Teile C. I. Pigment Gelb 154, 8 Teile Styrylpheňyloxethylat, 3 Teile Polyphenoloxalkylat, 7,5 Teile alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether (Mv 25 470–530 g/mol), 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 40,9 Teile entsalztes Wasser werden bei 30 bis 40°C mittels einer Perlmühle (Fa. Drais) mit 280 Teilen Zirkonoxidperlen (d = 1 mm) gemahlen. Anschließend werden die Mahlkörper abgetrennt und die Pigmentpräparation isoliert.

30

[0036] Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig und lagerstabil, d. h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig.

[0037] Man erzielt eine Abriebbeständigkeit von 760 35 Doppelbürstenstrichen nach 28 Tagen Trockenzeit, wogenen eine Präparation auf Basis Propylenglykol anstelle von alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether nur 710 Doppelbürstenstrichen, nach 28 Tagen Trockenzeit, standhält.

40

Patentansprüche

1. Pigmentdispersion, bestehend im wesentlichen aus
 a) mindestens einem organischen oder anorganischen Pigment oder einer Kombination davon,
 b) einem alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol,
 c) zur Herstellung wässriger Pigmentdispersionen üblichen Dispergatoren,
 d) Wasser und
 e) gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen.

2. Pigmentdispersion nach Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus

- a) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Pigments;
- b) 1 bis 50 Gew.-% eines alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolethers mit einer mittleren Molmasse zwischen 250 und 1000 g/mol;
- c) 2 bis 25 Gew.-% eines üblichen Dispergators,
- d) 5 bis 80 Gew.-% Wasser;
- e) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe,

wobei die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht der Pigmentdispersion bezogen sind.

3. Pigmentdispersion nach Anspruch 1 oder 2, bestehend im wesentlichen aus

- a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Pigments;
- b) 2 bis 30 Gew.-% eines alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolethers mit einer mittleren Molmasse zwischen 250 und 1000 g/mol;
- c) 3 bis 15 Gew.-% eines üblichen Dispergators,
- d) 10 bis 60 Gew.-% Wasser;
- e) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe,

wobei die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht der Pigmentdispersion bezogen sind.

4. Pigmentdispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

5. Pigmentdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether eine mittlere Molmasse zwischen 400 und 600 g/mol hat.

6. Pigmentdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der alpha-Methyl-omega-hydroxy-polyethylenglykolether eine mittlere Molmasse zwischen 470 und 530 g/mol hat.

7. Pigmentdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Pigment ein Monoazopigment, Disazopigment, verlacktes Azopigment, Triphenylmethanpigment, Thioindigopigment, Thiazinindigopigment, Perylenpigment, Perinonpigment, Anthanthronpigment, Diketopyrrolopyrrolpigment, Dioxazinpigment, Chinacridonpigment, Phthalocyaninpigment, Isoindolinonpigment, Isoindolinpigment, Benzimidazolonpigment, Naphtholpigment, Chinophthalonpigment, oder ein saurer bis alkalischer Ruß aus der Gruppe Furnaceuruß oder Gasruß ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Pigmentdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) in Form von Pulver, Granulat oder wässrigem Presskuchen in Gegenwart von Wasser sowie der Komponenten (b) und (c) dispergiert wird, anschließend gegebenenfalls Wasser (d) und/oder (e) zugemischt und die erhaltene wässrige Pigmentdispersion ggabcnccn falls mit Wasser verdünnt wird.

9. Verwendung einer Pigmentdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien.

10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von Anstrich- und Dispersionsfarben, Dispersionslakken, Drucksäben, Tapetenfarben, wasserlöslichen Lacken, Wurstdärmen, Saatgut, Glasflaschen, Putze, Holzbeizen, Papiermassen, Buntstiftminen, Faserschreibern, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmitteln, Schuhpflegemitteln, Latex-Produkten, Schleifmitteln, Kunststoffen, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken und Inkjet-Tinten.